



PATENT  
2429-1-027

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*  
SERIAL NO. : 10/714,571  
FILED : November 14, 2003  
FOR : POROUS CRYSTALLINE MATERIAL (ZEOLITE ITQ-21),  
THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USE OF  
SAME IN THE CATALYTIC CONVERSION OF ORGANIC  
COMPOUNDS

**PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

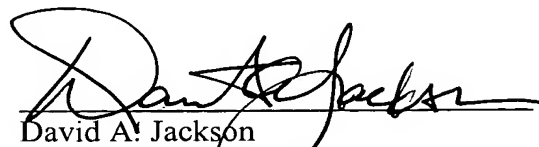
Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Spain	200101145	May 14, 2001

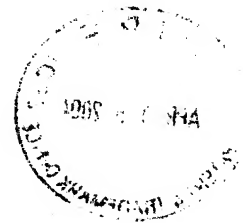
To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,

  
David A. Jackson  
Attorney for Applicant  
Registration No. 26,742

KLAUBER & JACKSON  
411 Hackensack Avenue  
Hackensack, NJ 07601  
(201)487-5800



120030271



MINISTERIO  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGIA



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

## CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200101145, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 14 de Mayo de 2001.

Madrid, 27 de Febrero de 2004

El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica.

P.D.

CARMEN LENCE REIJA

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y  
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD		NUMERO DE SOLICITUD <b>P200101145</b> IMPRESA INSTRUMENTO DE LA OFICINA Y FUNDADA INSTRUMENTO DE LA SECRETARIA GENERAL Registre General	
FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. <b>14 MAYO 2001</b> ENTRADA N° <b>145</b>				FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M. <b>13:30</b>	
(3) LUGAR DE PRESENTACION <b>VALENCIA</b>		CODIGO <b>46</b>			
(4) SOLICITANTES(S) <b>UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS</b>		APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA		NOMBRE DNI	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE DOMICILIO <b>UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA 871</b> LOCALIDAD <b>VALENCIA</b> PROVINCIA <b>VALENCIA</b> PAIS RESIDENCIA <b>ESPAÑA</b> NACIONALIDAD <b>ESPAÑOLA</b>		TELEFONO <b>96 387 74 09</b> CODIGO POSTAL <b>46022</b> CODIGO PAIS <b>ES</b> CODIGO NACION <b>ES</b>			
(6) INVENTORES <b>CORMA CANÓS REY GARCIA DIAZ CABAÑAS</b>		(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD COD. NACION	
<b>AVELINO FERNANDO MARIA JOSE</b>		<b>ESPAÑOLA ESPAÑOLA ESPAÑOLA</b>		<b>ES ES ES</b>	
(9) TITULO DE LA INVENCION <b>SINTESIS DE ZEOLITA ITQ-21</b>					
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 242 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(11) EXPOSICIONES OFICIALES LUGAR					
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD PAIS DE ORIGEN COD. PAIS NUMERO FECHA					
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(14) REPRESENTANTE DOMICILIO		APELLIDOS		NOMBRE CODIGO	
LOCALIDAD		PROVINCIA		COD. POSTAL	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN <input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD				FIRMA DEL FUNCIONARIO FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE	
<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS					
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION					
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.					

1. O.E.P.M. Expediente



# PATENTE

## RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

2000101145

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

### Síntesis de la Zeolita ITQ-21

Se ha sintetizado un nuevo material poroso cristalino, denominado ITQ-21 que en su forma calcinada presenta los valores de difracción de rayos X que sedan en la Tabla 1. Se describe también la síntesis del material ITQ-21 en presencia de iones fluoruro y utilizando N(16)-metilesparteinio como agente director de estructura.

El material es útil en su forma ácida y en forma de catalizador bifuncional en procesos de craqueo catalítico, hidro craqueo, y alquilación de aromáticos.

### GRAFICO

OFICINA



OFICINA DE PATENTES

Y MARCAS

## DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12) PATENTE DE INVENCION

(21) NUMERO DE SOLICITUD

P 20 010 1145

(22) FECHA DE PRESENTACION

(71) SOLICITANTE (S)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n

VALENCIA

46022

VALENCIA

(72) INVENTOR (ES) CORMA CANÓS

AVELINO

REY GARCIA

FERNANDO

DIAZ CABAÑAS

MARIA JOSE

(73) TITULAR (ES)

(11) N.º DE PUBLICACION

(45) FECHA DE PUBLICACION

(62) PATENTE DE LA QUE ES  
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C01B 39/48

(54) TITULO

SINTESIS DE ZEOLITA ITQ-21

(57) RESUMEN

Síntesis de la Zeolita ITQ-21

Se ha sintetizado un nuevo material poroso cristalino, denominado ITQ-21 que en su forma calcinada presenta los valores de difracción de rayos X que sedan en la Tabla 1. Se describe también la síntesis del material ITQ-21 en presencia de iones fluoruro y utilizando N(16)-metilesparteinio como agente director de estructura.

El material es útil en su forma ácida y en forma de catalizador bifuncional en procesos de craqueo catalítico, hidrocrqueo, y alquilación de aromáticos.



## 5 Título

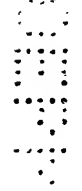
Síntesis de la Zeolita ITQ-21

### Campo de la Técnica

Esta patente se refiere a la síntesis de un nuevo material cristalino poroso, ITQ-  
 10 21, a su método de preparación y a su uso en la conversión catalítica de compuestos orgánicos.

### Antecedentes

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que han encontrado  
 15 importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Muchos de estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior de tamaño y forma uniforme que permiten la adsorción de determinadas moléculas, mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grande para difundir a través de los  
 20 poros. Esta característica confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir en la red Si y otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente coordinados, estando los tetraedros unidos por sus vértices a través de oxígenos formando una red tridimensional. La carga negativa generada por los elementos del grupo IIIA tetraédricamente coordinados en  
 25 posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes, como por ejemplo alcalinos o alcalinoterreos. Un tipo de catión puede ser intercambiado total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las propiedades de un silicato dado seleccionando los cationes deseados.



30 Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de la sílice se puede llevar a cabo en presencia de grupos OH<sup>-</sup> y  
 35 medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE, como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes de la sílice en síntesis de



- 5 zeolitas, como se describe, por ejemplo, en la patente EP-A-337479 el uso de HF en H<sub>2</sub>O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de ZSM-5.

### Descripción de la invención

- 10 En la presente invención se presenta un nuevo material cristalino poroso ITQ-21 que, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y cuyas líneas de difracción más importantes vienen dadas en la tabla 1 para la forma calcinada y en la tabla 2 para la forma sin calcinar.

15

Tabla 1

d	Intensidad Relativa
13.64	mf
9.64	md
7.87	mf
6.82	md
4.82	d
4.55	m
4.11	m
3.78	md
3.41	m
3.31	md
3.13	md
3.05	md
2.91	md
2.67	md
2.62	md
2.53	md
2.41	md

Estos difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática utilizando la radiación K<sub>α</sub> del cobre. Los datos de difracción se registraron mediante un

5. paso de  $2\theta$  de  $0.01^\circ$  en el que  $\theta$  es el ángulo de Bragg y un tiempo de cuenta de 10 segundos por paso. Los espaciados interplanares,  $d$ , se calcularon en Angstroms, y la intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte (mf)= 80-100, fuerte (f)=60-80, media (m)= 40-60, débil (d)=20-40, y muy débil (md)= 0-20.

10

Tabla 2

d	Intensidad Relativa
13.77	mf
9.76	d
7.96	m
6.90	md
5.63	md
4.88	m
4.60	f
4.16	m
3.98	md
3.82	md
3.45	f
3.34	d
3.25	md
3.16	md
3.08	d
2.65	d
2.56	d
2.44	d
2.40	md
2.33	md

- 15 Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas.

5 Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estas modificaciones, que incluyen también cambios en intensidades relativas pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los  
10 mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

El material cristalino de esta invención denominado ITQ-21 tiene una composición molar en su estado calcinado y anhidro que viene dado por la ecuación:



En la que X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe, In, Ga, Cr o mezclas de estos, Y es un elemento tetravalente tal como Si, Ti, Sn o mezclas de ellos, aunque se prefiere Si y Z corresponde a Ge. El valor de (n+m) es al menos 5, y puede estar comprendido  
20 entre 7 e  $\infty$  y el valor n/m es de al menos 1. De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-21 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos.

El proceso actual de síntesis de ITQ-21 utiliza fluoruros, y más específicamente HF como agente movilizador de la sílice y el óxido de germanio, quedando ocluido en el  
25 interior de la estructura moléculas orgánicas e iones fluoruro, que se pueden eliminar por medios convencionales. Así, el componente orgánico se puede eliminar, por ejemplo por extracción o por tratamiento térmico calentando a temperatura por encima de 250° C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

Los cationes de compensación en el material en su forma sin calcinar, o después  
30 de un tratamiento térmico, pueden intercambiarse, en el caso de estar presentes, por otros cationes tales como iones metálicos,  $H^+$  y precursores de  $H^+$  como por ejemplo  $NH_4^+$ . Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como  $H^+$ , cationes de  
35 tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, Va, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos.

Con el fin de preparar catalizadores, el material cristalino de la presente invención puede combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-

5 desoxigenantes como platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (sí ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente  
10 metálico u óxido en su forma catalítica adecuada.

El material cristalino ITQ-21, se puede preparar a partir de una mezcla de reacción que contiene  $H_2O$ , opcionalmente un óxido o una fuente del elemento trivalente X, como por ejemplo Al y/o B, un óxido o una fuente del elemento o elementos tetravalentes Y, como por ejemplo Si; una fuente de Ge, como por ejemplo  
15  $GeO_2$ , un agente orgánico director de estructura (R) generalmente una sal de N(16)-metilsparteinio, preferentemente el hidróxido y una fuente de iones fluoruro, preferentemente HF.

La composición de la mezcla de reacción tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares de óxidos:

20

<u>Reactivos</u>	<u>Útil</u>	<u>Preferido</u>
$(YO_2 + ZO_2)/X_2O_3$	mayor de 5	mayor de 7
$H_2O/(YO_2 + ZO_2)$	1-50	2-20
$R/(YO_2 + ZO_2)$	0.1-3.0	0.1-1.0
25 $F/(YO_2 + ZO_2)$	0.1-3.0	0.1-1.0
$YO_2/ZO_2$	mayor de 1	mayor de 5

La cristalización de ITQ-21 se puede llevar a cabo en estático o en agitación, en autoclaves a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, a tiempos suficientes para  
30 conseguir la cristalización, por ejemplo entre 12 horas y 30 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales de ITQ-21 de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis, se pueden  
35 añadir cristales de ITQ-21 como semillas, en cantidades de hasta 15% en peso respecto del total de óxidos, a la mezcla de síntesis. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización de ITQ-21.

5 El material producido mediante esta invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas, y puede ser utilizado como componente de catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos, hidro-craqueo catalítico de hidrocarburos, alquilación de aromáticos con olefinas y en procesos de esterificación, acilación, reacción de anilina con formaldehído en su forma ácida y/o intercambiado con cationes  
10 adecuados.

## EJEMPLOS

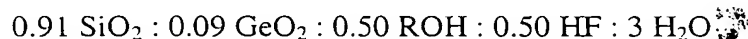
### Ejemplo 1: Preparación de hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

15 20.25 g de (-)-esparteina se mezclan con 100 ml de acetona. Sobre esta mezcla se va añadiendo 17.58 g de yoduro de metilo, gota a gota, mientras se agita la mezcla. Después de 24 horas aparece un precipitado de color crema. Se añaden 200 ml de éter dietílico a la mezcla de reacción, se filtra y el sólido obtenido se seca a vacío. El producto es yoduro de N(16)-metilesparteinio con un rendimiento superior al 95 %.

20 El yoduro se intercambia por hidróxido utilizando resina de intercambio iónico, según el siguiente procedimiento: 31.50 g de yoduro de N(16)-metilesparteinio se disuelven en 92.38 g de agua. A la disolución obtenida se añade 85 g de resina Dowes BR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y obtenemos 124.36 g de disolución de hidróxido de N(16)-  
25 metilesparteinio con una concentración de 0.65 moles/Kg.

### Ejemplo 2:

Se disuelven 0.32 g de  $\text{GeO}_2$  en 11.25 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.48 moles/Kg. En la disolución obtenida se  
30 hidrolizan 6.30 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el etanol formado en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.69 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:



35 donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

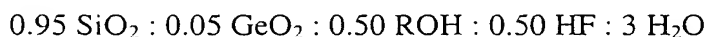
El gel se calienta a 175°C en agitación durante 48 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-21.

- 5 El material se calcina a 540°C durante 3 horas en flujo de aire para eliminar la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en su interior. El patrón de difracción de rayos X de polvo del sólido obtenido coincide con los valores de la tabla 1 y se muestra en la figura 1.

10

### Ejemplo 3:

- En 15.35 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.48 moles/Kg se disuelven 0.23 g de GeO<sub>2</sub>. Se hidrolizan 9.01 g de tetraetilortosilicato en la disolución obtenida, y se mantiene en agitación dejando evaporar el etanol formado. Posteriormente, se añade 0.94 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso) y se sigue evaporando hasta que la mezcla alcanza la composición:

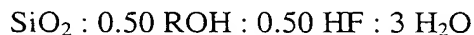


- 20 donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta durante 12 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en agitación. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-21.

### 25 Ejemplo 4:

- Se hidrolizan 6.67 g de tetraetilortosilicato en 11.43 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.40 moles/Kg, manteniendo en agitación dejando evaporar todo el etanol formado en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.67 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso) y se continúa evaporando hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

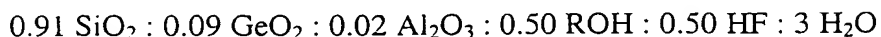


donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

- Tras 14 días de cristalización a 175°C en agitación en autoclaves de acero con una funda interna de teflón, se obtiene un sólido cuyo difractograma coincide con el descrito para la zeolita CIT-5.

### Ejemplo 5:

- 5 Se disuelven 0.21 g de isopropóxido de aluminio y 0.24 g de  $\text{GeO}_2$  en 11.36 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.1 moles/Kg. En la disolución obtenida se hidrolizan 4.74 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado en la hidrólisis. Posteriormente, se añade 0.52 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso). La composición final del gel de síntesis es:

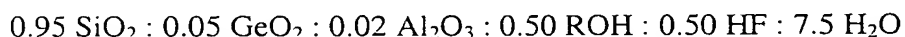


donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

- El gel se calienta a  $175^\circ\text{C}$  en agitación durante 5 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a  $100^\circ\text{C}$  es Al-ITQ-21.

### Ejemplo 6:

- Se disuelven 0.16 g de  $\text{GeO}_2$  y 0.26 g de isopropóxido de aluminio en 17.70 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio de concentración 0.89 moles/Kg. En la disolución obtenida se hidrolizan 6.25 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado y el agua necesaria para alcanzar la composición deseada. Posteriormente, se añade 0.65 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso). La composición final es la siguiente:

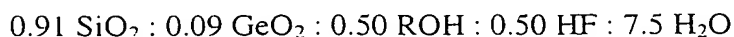


- donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se calienta a  $150^\circ\text{C}$  en agitación en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. Tras 11 días, obtenemos un sólido cuyo difractograma de rayos X corresponde con el descrito para ITQ-21.

### Ejemplo 7:

- Se disuelven 0.73 g de  $\text{GeO}_2$  en 35.00 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio con una concentración de 1.1 moles/Kg. En la disolución obtenida se hidrolizan 14.58 g de tetraetilortosilicato, y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el etanol formado en la hidrólisis hasta que se alcanza la composición deseada. Posteriormente, se añade 1.60 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso), de forma que la composición final es:



donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

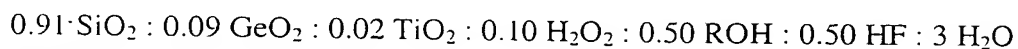
- 5 El gel se calienta a 175°C en agitación durante 3 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-21 con material amorfo.

### Ejemplo 8:

- 10 El sólido obtenido tras calentar el gel de síntesis del ejemplo 7 a 135°C en agitación durante 7 días es ITQ-21.

### Ejemplo 9:

- Se disuelven 0.31 g de  $\text{GeO}_2$  en 16.34 g de disolución de hidróxido de N(16)-metilesparteinio de concentración 1.01 moles/Kg. En la disolución obtenida se  
15 hidrolizan 6.25 g de tetraetilortosilicato y 0.15 g de tetraetilortotitanato. Se añaden 0.32 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % en peso) y se mantiene en agitación dejando evaporar todo el alcohol formado y el agua necesaria para alcanzar la composición deseada. Posteriormente, se  
añade 0.65 g de una disolución de ácido fluorhídrico (48.1 % de HF en peso). La  
20 composición final es la siguiente:



donde ROH es hidróxido de N(16)-metilesparteinio.

El gel se somete a calentamiento a 175°C en agitación en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. Tras 4 días, obtenemos Ti-ITQ-21.

25



## 5 REIVINDICACIONES

1.- Un material cristalino poroso caracterizado por un patrón de difracción de rayos X substancialmente tal y como se presenta en la tabla 2 para su forma sintetizada sin calcinar.

10

2.- Un material cristalino poroso caracterizado por un patrón de difracción de rayos X substancialmente tal y como se presenta en la tabla 1 para su forma calcinada.

3.- El material según reivindicación 2 y con una composición química

15



En donde  $(n + m)$  es por lo menos 5, X es un elemento trivalente, Z corresponde a Ge, Y corresponde a uno o varios elementos tetravalentes otros que Ge, y la relación Y/Z es de al menos 1.

20

4.- El material cristalino según reivindicaciones 2 y 3 en el que X es uno o más elementos trivalente seleccionados del grupo del Al, B, In, Ga, Fe; e Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V.

25

5.- El material cristalino según reivindicaciones 2 a 4 en el que X se refiere a B y/o Al.; e Y se refiere a Si.

6.- Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:

30

a) una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende una fuente del material trivalente X,  $H_2O$ , un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, un óxido u otra fuente del material tetravalente Z, un agente director de estructura (R) que es generalmente una sal de N(16)-metilesparteinio, preferentemente el hidróxido y una fuente de iones fluoruro. La mezcla de síntesis tiene una composición, en termino de

35

relaciones molares de óxidos, en los siguientes rangos:

- 5     $(YO_2 + ZO_2)/X_2O_3$     al menos de 5  
       $H_2O/(YO_2 + ZO_2)$     entre 1 y 50  
       $R/(YO_2 + ZO_2)$     entre 0.1 y 3.0  
       $F/(YO_2 + ZO_2)$     entre 0.1 y 3.0  
       $YO_2/ZO_2$     mayor de 1

10

- b) Mantener la mezcla de síntesis durante condiciones de reacción suficientes incluyendo temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material;  
 c) Recuperación del material cristalino.

15        7.- Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:

- a) una mezcla capaz de preparar tal material y que comprende una fuente del material trivalente X,  $H_2O$ , un óxido u otra fuente del material tetravalente Y, un óxido u otra fuente del material tetravalente Z, un agente director de estructura (R) que es  
 20    generalmente una sal de N(16)-metilesparteinio, preferentemente el hidróxido y una fuente de iones fluoruro. La mezcla de síntesis tiene una composición, en termino de relaciones molares de óxidos, en los siguientes rangos:

- $(YO_2 + ZO_2)/X_2O_3$     al menos de 5  
 25     $H_2O/(YO_2 + ZO_2)$     entre 1 y 50  
       $R/(YO_2 + ZO_2)$     entre 0.1 y 3.0  
       $F/(YO_2 + ZO_2)$     entre 0.1 y 3.0  
       $YO_2/ZO_2$     mayor de 1

- 30    b) Mantener la mezcla de síntesis durante condiciones de reacción suficientes incluyendo temperatura entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material;  
      c) Recuperación del material cristalino.  
      d) Eliminación de la materia orgánica y los iones fluoruro ocluidos en el interior del material mediante extracción y/o tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C  
 35    durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

8.- El procedimiento de las reivindicaciones 6 y 7 en el que la mezcla tiene una composición, en términos de relación molar, en los siguientes rangos:

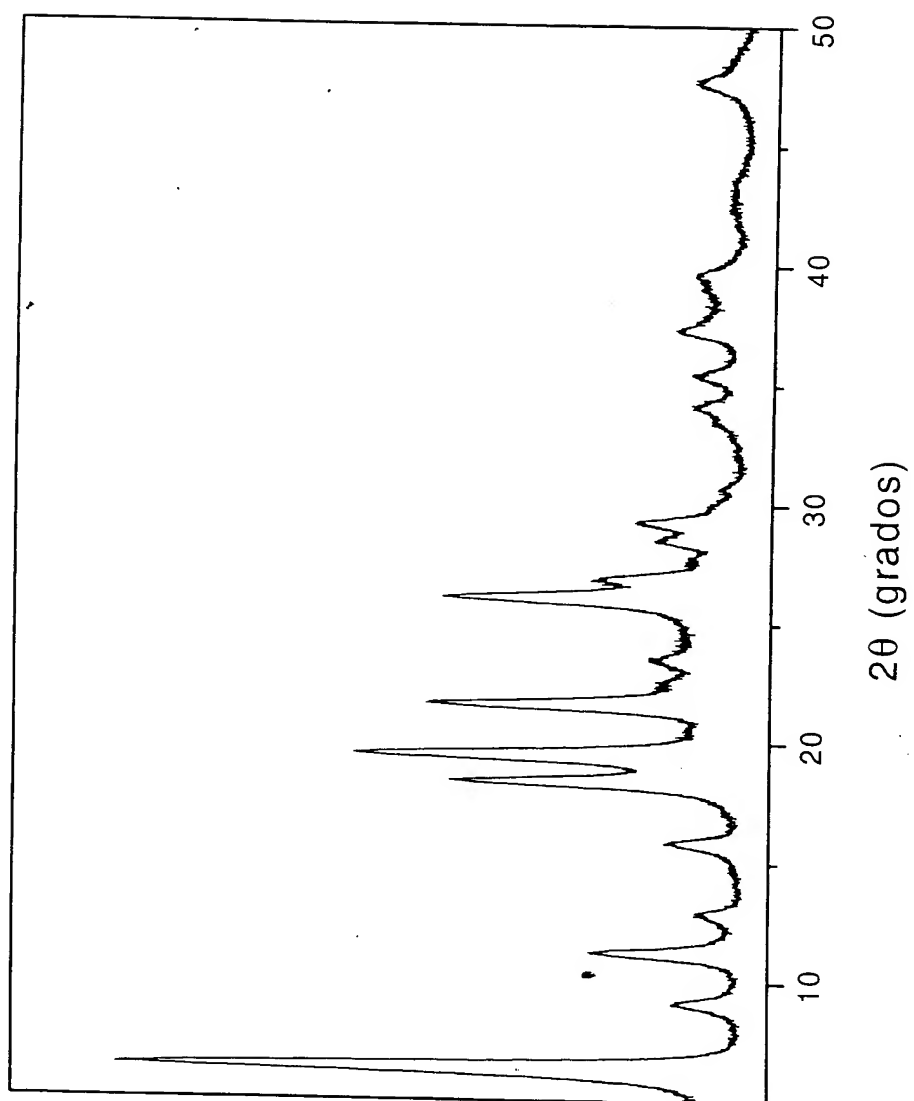
5

$(YO_2+ZO_2)/X_2O_3$	mayor de 7
$H_2O/(YO_2+ZO_2)$	entre 2 y 20
$R/(YO_2 + ZO_2)$	entre 0.1 y 1.0
$F/(YO_2 + ZO_2)$	entre 0.1 y 1.0
10 $YO_2/ZO_2$	mayor de 5

9.- Un proceso para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos que conllevan la utilización de una forma activa del material de la reivindicación 2 como catalizador.

15





## Figura 1

This image shows a vertical strip of a document page. It features a grid of dots, likely a scanning artifact or a decorative element. A large, stylized letter 'D' is visible in the center, formed by a series of dots. The overall appearance is that of a low-resolution scan of a printed document.